

特許法第17条の2による補正の掲載  
昭和 48 年特許願第 128 598 号(特開昭  
50-78583号 昭和50年 6月26日  
発行公開特許公報 50-786 号掲載)につ  
いては特許法第17条の2による補正があったので  
下記の通り掲載する。

Int.Cl.	日本分類
B01J 1/04	1309F1
C02J 3/24	
C02B 1/16	

手続補正書(自発)

昭和 54 年 8 月 20 日

特許庁長官 川原 龍雄 殿

1. 事件の表示

特願昭 48-128598 号

2. 発明の名称

重金属捕集剤

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人  
倉敷市清津1621番地  
(108) 株式会社 クラレ  
代表取締役 岡 林 次 男

4. 代理人

倉敷市酒津青山2045の1  
株式会社 クラレ 内  
電話 倉敷 0864(23)2271(代表)  
(6747) 弁護士 本 多 隆  
(東京連絡先)  
株式会社クラレ特許部  
電話 東京 03(277)3182

5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄  
特許庁

6. 補正の内容

(1) 明細書第17頁第6~7行に記載の「可能である。またA化合物を」を「可能である。またA化合物とB化合物とを疎水性有機溶剤、例えば灯油等に攪拌しながら添加し、加熱等の手段によつて上記化合物を架橋せしめて球状のものを調整することによつて目的の重金属捕集剤を得ることも可能である。さらにA化合物を」と訂正する。



(2,000円)

## 特 許 願

昭和48年11月14日

特許庁長官 審 査 英 雄 殿

### 1. 発明の名称

重金屬捕集剤

### 2. 発明者

大阪市港区1660

大 塚 治

(ほか2名)

### 3. 特許出願人

大阪市港区1621番地  
(108) 株式会社 クラレ  
代表取締役 仙 石 要

### 4. 代理人

大阪市北区梅田8番地 新阪急ビル  
(6747) 株式会社 クラレ 内  
電話大阪 06 (348) 1351 (代表)  
弁護士 本 多 堅  
(東京連絡先)  
株式会社クラレ 東京支社支社長付  
電話東京 03 (272) 0311 (代表)



## 明 細 書

### 1. 発明の名称

重金屬捕集剤

### 2. 特許請求の範囲

カルボキシ基またはその塩類、あるいはカルボキシ基またはその塩類を生成しうる基を含む重合体を、エポキシ化合物、多価アミン類、多価アルコール類、アミノアルコール類、多価イソシアネート類および多価ハロヒドリン類よりなる化合物群より選ばれた1種または2種以上の化合物を用いて架橋せしめることを特徴とする重金屬捕集剤。

### 3. 発明の詳細な説明

本発明はカルボキシ基またはその塩類、あるいはカルボキシ基またはその塩類を生成しうる基をもつ重合体を架橋せしめた、種々の有害な重金屬イオンを含む水溶液、とくに産業排水からこれらの重金屬イオンを除去しうる重金屬捕集剤に関する。

最近産業排水による環境汚染が社会上大きな問

## ① 日本国特許庁

# 公開特許公報

①特開昭 50-78583

③公開日 昭50.(1975) 6.26

②特願昭 48-128598

②出願日 昭48.(1973) 11.14

審査請求 未請求 (全9頁)

庁内整理番号 6462 26

7433 4A

7188 45

7148 4A

### ②日本分類

13(F)F1

26(F)F2

13(F)A21

91 C91

### ③Int.Cl<sup>2</sup>

B01J 1/04

C08J 3/24

C02B 1/16

題になるとともに、各種産業排水中の重金屬イオンを効率よく除去し、回収する方法を確立することが広く要望されている。

従来行なわれてきた水溶液中の重金屬イオンを除去する方法として代表的なものをあげれば、苛性ソーダや消石灰等を加え、重金屬イオンを水酸化物として沈殿除去する中和法や、硫化水素を排水中に吹き込み、硫化物として除去する硫化法、凝集剤による凝集沈澱法、活性炭またはイオン交換樹脂による吸着法等、処理方法には数種類あるが、排水中の重金屬イオンを完全に除去することは非常にむづかしく、より完全な処理方法が望まれているのが現状である。

これら従来法に見られる共通した欠点は、中和法や硫化法、凝集沈澱処理法等により生ずるスラッジは膨潤し嵩高となり、戸越、脱液が非常に困難であり、処理施設に要する費用が高く、かつ広いスペースを必要とすること、およびすでに汚染された環境を回復することや、生物体に無害になるまで除去することは事実上困難な点にある。ま

たイオン交換樹脂などを用いる方法は、いずれも選択性を欠くこと、再分離が困難なこと、交換容量が小さいこと、耐久性が乏しいこと、非常に高価であることなどが挙げられ、産業的に利用し、実用上満足しうるような電金属捕集剤および捕集方法は未だ開発されていないようである。

本発明者らは水溶液中の電金属イオンを効果的に吸着し得る吸着剤につき鋭意検討した結果本発明に到達した。

すなわち、本発明はカルボキシル基またはその塩類、あるいはカルボキシル基またはその塩類を生成しうる基を含有する重合体をエポキシ化合物、多価アミン類、多価アルコール類、アミノアルコール類、多価イソシアネート類および多価ハロヒドリン類よりなる化合物群より選ばれた1種または2種以上の化合物を用い、反応せしめて得る電金属捕集剤に関するものである。ここに得られる反応生成物は一部架橋構造を有しており、樹脂のもつ親水性のために、水中では膨潤するが溶解することなく形態を保持し、電金属捕集に有効に働

くのである。

本発明において用いられるカルボキシル基またはその塩類、あるいはカルボキシル基またはその塩類を生成しうる基を含有する重合体としては以下のようなものが挙げうる。

(1) アクリル酸、メタアクリル酸、クロトン酸、フマル酸およびそのモノエステル類、マレイン酸およびそのモノエステル類、シトラコン酸およびそのモノエステル類、メサコン酸およびそのモノエステル類などの1または1以上のカルボキシル基を含む単量体よりなる単一重合体およびこれらの単量体と共重合しうる不飽和単量体、例えばスチレン、スチレン誘導体、アルケン類、シクロヘキセン、ビニルハライド、飽和カルボン酸のビニルおよびアリルエステル類、アクリルアミド、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、ビニルおよびアリルアルキルエーテル、アクリル酸エステル類、メタアクリル酸エステル類、クロトン酸エステル類、マレイン酸ジエステル類、フマル酸ジエステル類、との2元または多元共重合体、

例えばスチレン、塩化ビニル、酢酸ビニル、アクリロニトリル、メチルビニルエーテル、アクリル酸メチルエステル、およびメタアクリル酸メチルエステルのうち1種または1種以上の単量体とアクリル酸およびメタアクリル酸のうちの1種または1種以上の単量体との共重合体等が挙げられる。ここで示したエステル類とは炭素数1~8のアルキル、アリル、アラルキル、シクロアルキル基を含むアルコール類とのエステルである。

(2) 加水分解またはアルカリ鹼化することによりカルボキシル基またはその塩類に変換できる官能基を含む単量体、例えば無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水イタコン酸、アクリルアミド、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、アクリル酸エステル類、メタアクリル酸エステル類、クロトン酸エステル類、マレイン酸ジエステル類、フマル酸ジエステル類、などの単量体よりなる単一重合体およびこれらの単量体と共重合しうる不飽和単量体、例えばスチレン、スチレン誘導体、アルケン類、シクロヘキセン、ビニルハライド、

α-オレフィン類例えば直鎖状または分岐状の炭素数2~8を有するもの、すなわちエチレン、プロピレン、n-ブテン、イソブテン、n-ペンテン、イソペンテン、2-メチル-1-ブテン、n-ヘキセン、2-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、2-エチル-1-ブテンなど、との2元または多元共重合体、例えばスチレン、塩化ビニル、酢酸ビニル、アクリロニトリル、メチルビニルエーテル、イソブテン、のうちの1種または1種以上の単量体と、無水マレイン酸、アクリルアミド、アクリロニトリル、アクリル酸メチル、メタアクリル酸メチルのうちの1種または1種以上の単量体との共重合体、またはアクリル酸メチル、メタアクリル酸メチルのうちの1種または1種以上の単量体と無水マレイン酸、アクリルアミドおよびアクリロニトリルのうちの1種または1種以上との共重合体、とくに好ましいものとしてスチレン-無水マレイン酸共重合体、メチルビニルエーテル-無水マレイン酸共重合体、α-オレフィン-無水

マレイン酸共重合体等が挙げられる。ここで示したエステル類とは(1)で示したものと同一である。

(3) 反応性の官能基を側鎖にもつ高分子にエステル化、エーテル化またはアセタール化などの反応によりカルボキシ基を導入した重合体、例えば高重合エステル化ポリビニルアルコール、カルボキシメチルエーテル化ポリビニルアルコール、グリオキサールアセタール化ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルローズなどが挙げられる。

ここに(1)~(3)に示したカルボキシ基を有する重合体のうちで隣接する炭素原子にカルボキシ基の結合したものの、例えば無水マレイン酸の共重合を用いたものはイオン交換能が優れており、とくにイソブテンと無水マレイン酸共重合体はその性能とともに、工業的にも入手しやすい点有利に利用しうるものである。

本発明において用いられるこれらカルボキシ基またはその塩類、あるいはカルボキシ基またはその塩類を生成しうる基を含有する重合体中に含まれるカルボキシ基の必要存在量は、水溶液

として用いる場合に水に溶解するためと、最終に得られる重金屬捕集剤の性能、とくにイオン交換容量が、その用途に十分適合するためには下限値の存在することが認められる。しかし、重合体の化学的および物理的構造、使用される用途によりその下限値が異なっており、一概に規定することは困難であるが、最終に得られる重合体中にはカルボキシ基を側鎖にもつ重合体が少なくとも10重量%存在することが必要である。またこれらの重合体を重金屬捕集剤として使用するに必要な機械的強度を付与するためには分子重(数平均)として少なくとも1,000の高分子物質となつていることが必要である。

また本発明において使用する架橋剤として働く化合物は、カルボキシ基を有するポリマーと反応しうる官能基を同一分子内に2ヶ以上有する化合物であり、このような化合物として水酸基、アミノ基、エポキシ基、イソシアネート基またはハロヒドリン基を有する多官能性化合物が挙げられる。

#### (4) 可溶性のエポキシ化合物

エポキシ基を2ヶ以上含む、可溶性の、好ましくは水溶性の化合物であるが、そのような化合物として、グリセリンジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテルなどのグリコール類のグリシジルエーテル化物、カルボキシ基を分子中に2ヶ以上含む化合物のポリグリシジルエステル化物などが挙げられる。これら可溶性のエポキシ化合物は必ずしも完全に可溶性のもののみを意味するのではなく、部分的に可溶性であつて、前記のカルボキシ基を有するポリマーと反応し架橋反応しうるものであつてもよいのである。

#### (5) 多価アミン類

カルボキシ基と反応しうるアミノ基を2ヶ以上含む、可溶性の、好ましくは水溶性の化合物であるが、そのような化合物として、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリ

アミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ヘキサエチレンヘプタミン、1,3-ジアミノ-2-ハイドロキシプロパン、2,2-ジハイドロキメチル-1,3-ジアミノプロパン、ジアミノシクロヘキサン、のような低分子多価アミン類や、第1級、第2級、第3級および第4級アンモニウム塩基などを有するポリエチレンジアミン、第4級化ポリエチレンジアミン共重合体、ポリビニルベンジルトリアルキルアンモニウムクロライド、第4級化ポリジエチルアミノエチルメタクリレート、第4級化ステレン-ジエチルアミノエチルメタクリレート共重合体、ポリジエチルアミノエチルメタクリレート、ポリアミノエチルメタクリレート、酢酸ビニル-ジエチルアミノエチルメタクリレート共重合体、ポリビニルピリジン、ポリ-2-ビニル-N-アルキルピリジニウムブロマイド、カゼインなどの高分子物質、および反応性の官能基を有する高分子物質にエステル化、アセタール化などの反応によりアミノ基を導入した物質、例えばジエチルアミノエチル化ポリアク

リル酸エステル、 $\alpha$ -オレフィン-無水マレイン酸共重合体のジエチルアミノエチル化物、ポリ(メタ)アクリル酸エステルのヒドラジンヒドレートによる反応生成物、アミノアセタール化ポリビニルアルコール、アミン変性デンプンなどがある。

#### イ 多価アルコール類

カルボキシル基と反応しうる水酸基を2ヶ以上含む、可溶性の、好ましくは水溶性の化合物であるが、そのような化合物として、エチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、イソブチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ビナコール、ジエタノールアミンなどのグリコール類、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、ペンチトール、ラムニトール、ヘキシトール、トリエタノールアミンなどの多価ア

ルコール類、水酸基を有する不飽和化合物、例えばアリルアルコール、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、多価アルコールのモノアリルエーテル、アクリルアミドまたはメタアクリルアミドのN-メチロール化物などの単独重合体またはイソプレン、アクリル酸エステル類、メタアクリル酸エステル類、酢酸ビニル、エチレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、等から選ばれた共重合可能な1種または2種以上の不飽和重合体と水酸基を有する不飽和化合物との共重合体、またはポリビニルアルコール系重合体などがある。

#### ロ アミノアルコール類

カルボキシル基と反応しうる水酸基とアミノ基をそれぞれ1ヶずつ含む、可溶性の、好ましくは水溶性の化合物であるが、そのような化合物として、モノエタノールアミン、3-アミノプロピルアルコール、4-アミノブチルアルコール、3-

アミノブチルアルコール、6-アミノヘキシルアルコール、エチレングリコール-モノ(2-アミノエチル)エーテル、ジエチレングリコール-モノ(2-アミノエチル)エーテル、トリエチレングリコール-モノ(2-アミノエチル)エーテルなどがある。

#### ハ 多価イソシアネート類

カルボキシル基と反応しうる多価イソシアネートとしては、イソシアネート基を少なくとも2ヶ含む化合物または熱的作用によりイソシアネート基を遊離する化合物を意味する。好ましい化合物としてはヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、トルイレンジイソシアネート、メチレンビスフェニルジイソシアネート、ビスフェニルエーテルジイソシアネートなどのイソシアネート化合物およびこれらイソシアネート化合物と活性な水素を有する化合物との反応物(以下アダクトという)などである。活性な水素を有する化合物としては水酸基、アミノ基などを有するものが挙げられる。好ましいアダクト

としてはプロピレングリコール、フェノール、エタノールアミン、グリセリン、トリメチロールプロパン、ポリエチレングリコール、ポリカプロラクトングリコールなどのアルコール類、アミン類などとイソシアネート化合物とのアダクトがあるが、とくにトリメチロールプロパンとトルイジンジイソシアネートの付加物が好ましい。

イソシアネート基の活性が大きい場合、水を溶媒として反応させる場合に先に水と反応しその活性が失われることになり、逆にイソシアネート基の活性が低過ぎる場合は目的とする反応生成物の硬化が十分に起らないのでイソシアネート基としては適度の活性を有していることが必要である。

#### ニ 多価ハロヒドリン類

分子中に近接する水酸基とハロゲン基を2組またはそれ以上有する多価ハロヒドリン化合物であつて、エポキシ化合物を作成する際の前駆物質となるものである。そのような化合物として、グリセリン-1,3-ジ(3-クロル-2-ヒドロキシプロピル)エーテル、グリセリン-1,2,3-トリ

リ(3-クロル-2-ハイドロキシプロピル)エーテル、エチレングリコールジ(3-クロル-2-ハイドロキシプロピル)エーテル、ポリエチレングリコールジ(3-クロル-2-ハイドロキシプロピル)エーテル、ペンタエリスリトールテトラ(3-クロル-2-ハイドロキシプロピル)エーテル等が挙げられる。

ここに(1)~(4)に示した架橋剤として働く物質としてとくに好ましいのは水溶性のエポキシ化合物とポリエチレニミンである。

本発明の方法により重金屬捕集剤を作成するには(1)~(3)に示したカルボキシル基またはその塩類、あるいはカルボキシル基またはその塩類を生成する基を含有する重合体の1種または2種以上のもの(以下A化合物とする)を、(1)~(4)に示した化合物群より選ばれた1種または2種以上の化合物(以下B化合物とする)を用いて反応せしめるのである。このA、B、2種類の化合物を反応させるに際しては種々な方法が考えられる。例えばA化合物を水あるいは塩基性の化合物を含む水に

溶解し、この溶液にB化合物の水溶液または水に可溶な有機溶剤に溶解した溶液を添加し、成型した後加熱等によつて反応を完結せしめるか、該A、B化合物の混合液を加熱反応せしめた後成型するかである。またA、B両化合物を反応させるに際して水を用いることなく、両化合物を溶解ないしは分散せしめうる溶媒を用いて反応せしめることも可能である。その他A化合物を溶媒を用いるかまたは用いることなく成型し、その後B化合物と接触せしめて反応させることも可能である。

このようにA化合物を水系溶媒に溶解せしめる場合、水に難溶性であれば水に可溶な有機溶媒を併用するか、または塩基性物質例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、アンモニア、あるいはメチルアミン、エチルアミン、ジメチルアミンなどの有機アミン類等を添加して溶解し使用するのが好ましい。

いま本発明の方法を実施する代表的な例を示すと、水溶性のA化合物と水溶性のB化合物を同時に溶解して得られる混合水溶液を戸紙、布、不織

布等へ含浸せしめて乾燥し膜状とするか、または相紙に吸着させて粒状物とするか、またはシート状として熱処理し、粉碎して粉末状にするか、A、B両化合物の反応生成物を取り出し、押出機により押出し、熱処理後ペレット状に成形することによつて目的とする重金屬捕集剤を得ることが可能である。またA化合物をフィルム状、フィラメント状、粉末状、顆粒体状等に成形した後A化合物の非溶媒であり、かつB化合物の溶媒となりうる溶媒を用いて反応せしめ、目的とする重金屬捕集剤を得ることも可能である。

本発明の方法によりA、B両化合物を反応させる場合、B化合物の添加量としてA化合物の2~50重量%の範囲で添加される。2重量%より少ない量を用いると反応生成物の架橋度が少なくなり、重金屬捕集剤として十分な性能を発揮することができず、また50重量%より多く添加すれば架橋密度が大となり膨潤度が低下するとともに重金屬捕集のためのイオン交換容量、イオン交換速度の低下が見られるので好ましくない。

本発明の方法により得られる重金屬捕集剤の特色の1つは水中における膨潤性の大きいことである。このような膨潤性はA、B両化合物の化学構造とともに、得られる反応生成物の架橋密度によつても大きく影響を受ける。捕集剤が膨潤しうるとは液の浸透が容易になるため重金屬の除去が容易に実施しうることになる。このために重金屬捕集剤としては水中における膨潤率(容積)が50~500%であるのが好ましい。膨潤率が50%以下であればイオン交換速度が小さく、本発明の目的とする効果が得難く、また膨潤率が500%以上になると重金屬捕集剤としての取扱いが困難となるので好ましくない。このような条件を満足しうるものであれば処理すべき水溶液(または排水)中の重金屬を容易に0.1 ppm以下にすることが可能であり、従来用いられてきたイオン交換樹脂とその作用効果の異なるところである。

本発明の方法によつて得られる重金屬捕集剤のうちA化合物として隣接したカルボキシル基を有する重合体、例えばマレイン酸、フマル酸を共

重合させた重合体を用いて得たものはとくに重金属の捕集力が勝れていて重金属捕集剤として有効に利用しうるものである。

本発明の方法により得られる重金属捕集剤の利用方法は種々考えられるが、例えば貯水池やビツト等排水の滲出入のないところでは単に投入しておくだけでよく、排水が移動している場合は金網で堰を作り、捕集剤の滲出を防止する方法を講ずればよく、またイオン交換樹脂と同様カラムに充填して使用するか、膜状にして戸過フィルター様形式で使用することも可能であり、操作も簡単に短時間に処理することができ、処理費用も安い特色を有するものである。捕集された重金属類はキレート化合物として安定に結合しているの、そのままでは金属が再溶出し、二次的な公害を起すことはない。しかし、本発明の重金属捕集剤は無機物の存在下で吸着金属を溶出せしめることができるので、賦活再生し、再利用しうるとともに、重金属の回収も容易に行なうことができるのである。

る重合体として用いる場合も同様に行なつた。即ち、ポリアクリル酸（分子量 130,000）300 g を水 420 g に溶解した後、25% のアンモニア水 280 g を加えて中和した。この溶液に上記のポリエチレンイミンをポリアクリル酸に対し15重量%加えた。後の操作はイソブテン-無水マレイン酸共重合体と同様に行い重金属捕集用の樹脂を得た（樹脂Ⅱとする）。この樹脂の膨潤率は250%、水に対する溶出率は0%であつた。

この二種の樹脂を使用し銅イオン 102 ppm と 133 ppm、pH 5.0 の2種類の液について連続的に 1 L/hr の流速で送液しながら流動床方式により各時間毎に流出液の残留銅イオン濃度を原子吸光光度計により測定しその結果を表 1 に示す。なおこの液の滞留時間は4時間である。

つぎに実施例によつて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらにのみ限定されるものではない。

#### 実施例 1

カルボキシル基をもつ重合体として、イソブテン-無水マレイン酸の共重合体（旭クラレ製イソバン-10、無水マレイン酸含有率50モル%、分子量 164,000）を使用した。

この共重合体 400 g に濃度 220 g/L のアンモニア水 400 ml 入れ全量の水で 1 L として、温度 90℃ で撹拌溶解する。この液に対し架橋剤としてポリエチレンイミン（日本触媒工業製 P-1000 純度 30%）をイソブテン-無水マレイン酸共重合体に対して15重量%加え 80 分間よく撹拌混合し、フィルム状に流延した後風乾する。この風乾物を 100℃、4 時間熱処理したものを粉砕して重金属捕集用の樹脂とした（樹脂Ⅰとする）。この樹脂の膨潤率は 200%、水に対する溶出率は 0% であつた。

またポリアクリル酸を、カルボキシル基を有す

表 1

連続式による流出液の銅イオン残留濃度

銅イオン初濃度	102 ppm		133 ppm	
	比 1 : 1000		比 1 : 500	
溶 比	樹脂Ⅰ	樹脂Ⅱ	樹脂Ⅰ	樹脂Ⅱ
金屈捕集用樹脂				
5 時間目	0.04 ppm	0.08 ppm	0.10 ppm	0.16 ppm
6	0.04	0.05	0.09	0.16
7	0.03	0.05	0.07	0.13
8	0.03	0.06	0.06	0.10
9	0.02	0.05	0.04	0.10
10	0.02	0.07	0.05	0.10
11	0.02	0.10	0.04	0.12
12	0.02	0.15	0.04	0.18

以上の結果からみられるように絶えず新しい銅イオン原液が送液されているにもかかわらず流出液の残留銅イオン濃度は極微量まで排出されているだけで大部分の銅イオンは樹脂に吸着され、イオン交換速度の早さを示す好結果が得られている。

また無水マレイン酸共重合体とポリアクリル酸よりなる再樹脂の吸着速度、交換容量はともに無水マレイン酸共重合体の方が大きく、隣接したカ

ルボキシル基を有する重合体の方が重金属の捕集力がすぐれていることがわかる。

#### 実施例 2

イソブテン-無水マレイン酸の共重合物（特クフレ製イソブテン-10、無水マレイン酸含有率50モル%、分子量164,000）100gに濃度220g/Lのアモニア水40cc入れ水を加えて全量を1Lとし濃度90℃の水浴中で数時間撹拌溶解する。

この溶液に架橋剤として水溶性エポキシ樹脂（長瀬産業株式会社製NER-010A）をイソブテン-無水マレイン酸共重合物に対し20重量%加え十分混合したのち、直径120mm、厚さ1mmの戸紙に含浸させ、過剰に付着した液を軽くしぼり取り80℃の熱風乾燥機中で2時間熱処理をおこなった。このフィルターを使用して各有害金属イオンのイオン濃度100ppmこの液のpH5.0~5.2の通過速度0.65ml/hrの戸紙面積9.3cmのフィルター1枚でイオン交換速度を測定した。上記条件で測定した結果を表-2に示す。

50モル%、分子量150,000）154gに対し水酸化ナトリウム56gと水を360cc加えて90℃の水浴中で撹拌溶解する。この溶液に架橋剤として水溶性エポキシ樹脂（長瀬産業株式会社製NER-010A）を共重合物に対し20重量%加え撹拌混合し押出器により押し出しベレット状とした。このベレットを100℃で10時間熱処理後重金属捕集剤とした。

\*この時の共重合反応に使用したR-BBの組成はプロパン0.21%、プロピレン1.4%、イソブタン2.5%、n-ブタン11.7%、1-ブテン25.9%、イソブテン43.2%、トランス2-ブテン9.5%、シス2-ブテン5.6%

このベレット状の樹脂を使用してカラム方式により樹脂層50g、この樹脂の膨潤容積300ccを充填塔内径2.6mmのものに充填し銅イオンの原液濃度100ppm、pH5.0の溶液を送液量を変えて流し破過時間を測定した。

なお排液の銅イオン濃度0.05ppm以上を破過とみなした。

上記条件で測定した結果を表-3に示す。

表-2

各金属イオンの通過量とイオン交換量の関係 (meq/g)

金属名 イオン通過量	Fe <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>
10 <sup>mg</sup>	0.20	0.45	0.20	0.10	0.10	0.10
30	0.70	0.85	0.80	0.40	0.20	0.80
100	1.5	1.5	2.0	1.0	0.50	1.50
200	2.3	1.9	2.7	1.6	1.0	2.0
400	2.7	2.5	3.3	2.4	1.7	2.5
600	2.8	2.8	3.6	2.6	2.3	2.8
800	2.8	3.0	3.8	3.1	2.6	2.9
1000	2.9	3.1	4.0	3.3	3.2	3.0

以上の結果からみられるように、どの金属に対しても交換能力があることがわかる。また交換能力はこれが限界ではなく金属イオン溶液の通過量をふやすことによつて吸着は進みイオン交換量は大きくなり5~6 meq/gになる。

#### 実施例 3

リタレン-BB\*と無水マレイン酸との共重合反応で得られた共重合物（無水マレイン酸含有率

表-3

銅イオン濃度100ppm溶液の送液量と破過時間

床	送液量	SV	破過時間	破過までの戸紙面積	破過までのイオン交換量
1	100 <sup>ml/hr</sup>	0.33	272 <sup>時間</sup>	27 <sup>L</sup>	3.44 <sup>meq/g</sup>
2	710	2.4	28	19	30.8
3	1500	5.0	12	18	290

この結果破過に至るまでの排出液の銅イオン濃度はほとんどゼロの状態に交換速度は早くまたこの間のイオン交換量も大きい。

#### 実施例 4

エチレン-無水マレイン酸共重合物にアモニアガスを吹き込みアモニア変性した共重合物（分子量65,000、窒素含有率22重量%）200gに対し水を加えて全量500gとして溶解した。

この溶液に架橋剤としてポリエチレンイミン（日本触媒工業株式会社製、P-1200）を共重合物に対し15重量%添加しよく撹拌混合した後造粒機で造粒し100℃、24時間熱処理したものをバッチ式で各金属イオンについて、濃度1ppm、pH5.0



～5.1、浴比1:1000で浸漬時間2時間後の残留金属イオン濃度を測定した。

表 - 4

2時間浸漬後の排液濃度 (ppm)

金属イオン	Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Hg <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Cr <sup>6+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>
排液濃度	0.01	0.01	0.01	0.01	0.03	0.02	0.03	0.02	0.01

以上の結果からみられるように、どの金属イオンに対してもかなりの効果があり2時間以上浸漬すると各金属イオンの排液残留イオン濃度はゼロになる。

## 実施例 5

アクリル重合体 (分子量 100,000) 濃度 30 % 水溶液をアンモニア水で pH7 まで中和した後架橋剤としてトリイジンジイソシアネートとトリメチロールプロパンの付加物をポリアクリル酸に対し 30 重量 % および担体として珪藻土を 50 重量 % 加えよく混合した後造粒機により造粒し 130 °C、8 時間熱処理後重金屬捕集剤とした。この樹脂を

この風乾物を 130 °C、4 時間熱処理後粉砕して重金屬捕集剤とした。

この樹脂を使用しバッチ式で各金属イオン濃度 10 ppm、pH 5.0 ~ 5.1、浴比 1 : 500、浸漬時間 5 時間の条件で樹脂を浸漬したあとの残留金属イオン濃度を測定した結果を表 - 6 に示す。

表 - 6

10 ppm 溶液における各金属イオンの残留濃度 (ppm)

金属イオン	Cu <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cr <sup>6+</sup>	Hg <sup>2+</sup>
残留イオン濃度	0.05	0.06	0.05	0.08	0.04	0.09	0.08

以上の結果からみられるように各金属に対して効果があることがわかる。

## 実施例 7

イソブテン-無水マレイン酸共重合体 (嚙クラレ製イソバン-10) 154 g、23 % の水酸化ナトリウム水溶液 300 g を混合して加熱溶解して均一な溶液にした。この溶液に架橋剤としてグリセリンジエピクロロヒドリン化物 40 g を添加しよ

使用して各金属イオン濃度 1000 ppm、pH 3.6 ~

4.0 の溶液に浴比 1 : 300 で 48 時間浸漬しイオン交換容量を測定した。

表 - 5

各金属イオンのイオン交換容量 (meq/g)

金属イオン	Cu <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Cr <sup>6+</sup>	Hg <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>
イオン交換容量	3.0	2.6	2.4	2.3	2.0	1.9	2.5

珪藻土を担体として使用しているのにもかかわらず良い結果が得られる。

## 実施例 6

スチレン-無水マレイン酸共重合体 (分子量 200,000、無水マレイン酸含有率 48 モル %) 200 g に対し 25 % のアンモニア水 81 g を加え水を加えて全量を 910 g とし撹拌溶解する。

この溶液に対し架橋剤としてポリビニルアルコール 10 % 溶液をスチレン-無水マレイン酸共重合体に対し 15 % 添加しよく撹拌混合した後フィルム状に流延し風乾する。

く混合撹拌した後フィルム状に流延し風乾した。この風乾物を 100 °C、4 時間熱処理することにより架橋反応を完了した。反応後フィルムを粉末状にして後生成した塩化ナトリウム、少量の未反応物を水洗して除いた。

この樹脂を使用し、銅イオン濃度 10 ppm、pH 5.0、浴比 1 : 500、浸漬時間 5 時間後の残留金属イオンの濃度は 0.08 ppm であった。また銅イオン濃度 1000 ppm、pH 5.0 の溶液に浴比 1 : 300 で 24 時間浸漬し、イオン交換容量を測定したところ 2.8 (meq/g) であった。

## 実施例 8

イソブテン-無水マレイン酸共重合体 (嚙クラレ製イソバン-10) 154 g を 1 L のオートクレーブへ入れ密封した後、撹拌しながらアンモニアをガス状で徐々に圧入した。生成した反応物は冷水に易溶性であるが、イソプロピルアルコールには不溶性の粉末になった。

架橋剤としてのエポキシ樹脂 (長瀬産業製 NER-010A) 40 g を、イソプロピルアルコール

300 g に溶解した。この溶液へ上記反応物 100 g を添加して、スラリー状で撹拌しながら 4 時間還流加熱した。反応後、戸過して後未反応のエポキシ樹脂、イソプロピルアルコールを水洗によつて除去した。この得られた樹脂の水に対する膨潤率は 250 % であった。この樹脂を使用し、亜鉛イオン濃度 10 ppm、pH 5.0、浴比 1 : 500、浸漬時間 5 時間後の残留金属イオンの濃度は 0.02 ppm であった。

特許出願人 株式会社 クラシ  
代 理 人 弁 理 士 本 多 堅

## 5. 添付書類の目録

(1) 副 本	1 通
(2) 明 細 書	1 通
(3) 委 任 状	1 通

## 6. 前記以外の発明者

クラシシサカズ  
倉敷市酒津 1 6 2 5  
ミヤ サキ ヒロ トシ  
宮 崎 弘 年

クラシシオウチ  
倉敷市大内 1 2 0 2 - 6  
モリ タニ コウ シ  
森 谷 剛 治